

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2023-533868
(P2023-533868A)

(43)公表日 令和5年8月4日(2023.8.4)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
G 0 1 M	3/32 (2006.01)	G 0 1 M	3/32	A	2 G 0 6 7
H 0 1 M	10/48 (2006.01)	H 0 1 M	10/48	A	5 H 0 2 9
H 0 1 M	10/0569(2010.01)	H 0 1 M	10/0569		5 H 0 3 0
H 0 1 M	10/052 (2010.01)	H 0 1 M	10/052		
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全18頁)					
(21)出願番号	特願2023-503077(P2023-503077)	(71)出願人	523015644	最終頁に続く	
(86)(22)出願日	令和3年7月13日(2021.7.13)		マーボス		
(85)翻訳文提出日	令和5年2月6日(2023.2.6)		MARPOSS	最終頁に続く	
(86)国際出願番号	PCT/EP2021/069442		フランス国シェル、リュ、ド、ラ、テュ		
(87)国際公開番号	WO2022/013212		イルリー、3、5、7、ゼッドアセ、ド	最終頁に続く	
(87)国際公開日	令和4年1月20日(2022.1.20)		、ラ、マドレーヌ		
(31)優先権主張番号	20305813.6	(74)代理人	100120031	最終頁に続く	
(32)優先日	令和2年7月15日(2020.7.15)		弁理士 宮嶋 学		
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(74)代理人	100107582	最終頁に続く	
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA		弁理士 関根 毅		
	,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(	(74)代理人	100118843	最終頁に続く	
	AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A		弁理士 赤岡 明		
	T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR	(74)代理人	100120385	最終頁に続く	
	,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,		弁理士 鈴木 健之		
	最終頁に続く	(72)発明者	エリー、コーエン	最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 バッテリーセルのリークテストのための方法

(57)【要約】

真空チャンバと検出及び測定機器とを備えるリークテストシステムを使用して完成したバッテリーセルをリークテストするための方法であって、真空チャンバ内にセルを配置する工程と、真空チャンバを密閉する工程と、真空チャンバ内の圧力が低下する真空生成段階を開始する工程と、セル内の部品及び／又は物質から生じるガス及び／又は蒸気がセルから漏れる安定化段階を開始する工程と、補助ガスが真空チャンバ内に供給されてセルから漏れるガス及び／又は蒸気を検出及び測定機器に向かって押す加速段階を開始する工程と、検出及び測定機器によってリークレートを検出する工程と、を含む方法。加速段階では、リークテストシステム内の圧力が上昇し、それにより、セルから検出及び測定機器に向かって漏れるガス及び／又は蒸気の流れが増加する。

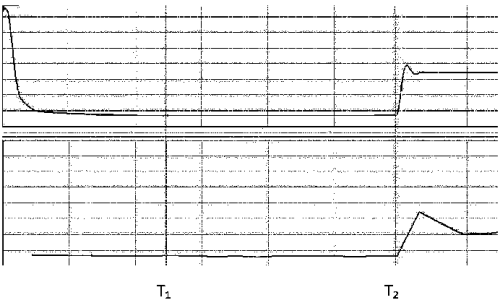


FIG. 5

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

真空チャンバ（４）と検出及び測定機器（１）とを備えるリークテストシステム（１００）によって、バッテリーセルをリークテストするための方法であって、前記セルは密閉され、前記バッテリーセルの動作に必要な部品及び物質を備え、前記方法は以下の工程、
－前記セル（２）の少なくとも一部が真空チャンバ（４）内にあるように前記セルを配置する工程と、

－前記真空チャンバ（４）を密閉する工程と、

－前記真空チャンバ（４）内の圧力が、検査される前記セル内の圧力のレベルよりも低いレベルまで低下する真空生成段階を開始する工程であって、前記より低いレベルが、漏れの場合に前記セル内の部品及び／又は物質に由来するガス及び／又は蒸気が前記セルから漏れるようなものである、工程と、

－漏れの場合に前記ガス及び／又は蒸気が前記セルから漏れる安定化段階を開始する工程と、

－補助ガスが前記真空チャンバ（４）内に供給され、前記セルから漏れる前記ガス及び／又は蒸気を前記検出及び測定機器（１）に向かって押す加速段階を開始する工程と、

－前記検出及び測定機器（１）によってリークレートを検出する工程と、

を必ずしも順序通りでなく含み、前記加速段階が、前記リークテストシステム（１００）内の圧力を上昇させ、それによって、前記セルから前記検出及び測定機器（１）に向かって漏れる前記ガス及び／又は蒸気の流れを増加させることを含むことを特徴とする、真空チャンバ（４）と検出及び測定機器（１）とを備えるリークテストシステム（１００）によって、バッテリーセルをリークテストするための方法。

【請求項 2】

前記真空チャンバ（４）内に前記補助ガスを所定量で非連続的に供給することによって、前記リークテストシステム（１００）内の圧力を上昇させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記補助ガスの供給量が、前記真空チャンバ（４）の体積に比例する、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記リークテストシステム（１００）内の圧力が、前記リークテストシステム（１００）の内部体積を減少させる機械的手段を作動させることによって上昇し、前記セルから漏れる前記ガス及び／又は蒸気の圧縮を引き起こす、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記機械的手段が、前記真空チャンバ（４）の内部に配置されたピストン（１１）を備える、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記機械部品が、前記真空チャンバ（４）と前記検出及び測定機器（１）との間に配置されたピストン（１３）を備える、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記検出及び測定機器（１）によって検出される前記ガス及び／又は蒸気が、ジメチルカルボナートからなる、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記補助ガスがアルゴンからなる、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、１つ又は複数の完成したバッテリーセルをリークテストするための方法及びシステムに関する。この方法は、その動作に必要な部品（アノード、カソード及びセパレータ等）及び化学物質（電解質等）がセルに既に挿入され、セルが密閉されている場合に

10

20

30

40

50

、セル全体又は更にその一部のみの気密性を検査することを可能にする。

【0002】

リークテストは、一般に、腐食性であり得るバッテリーに含まれる電解質の漏れがないことを保証するために、全ての異なる種類のバッテリーにとって重要であり、その漏れは、いずれの場合も、バッテリーの正しい機能性に経時的に影響を及ぼし得る。

【0003】

このタイプの試験は、環境湿度又は外部から来る他の化学化合物がバッテリー、より具体的にはバッテリーを形成する1つ又は複数のセルに入ることができないことを確実にすることが絶対に必要であるリチウムイオンバッテリー等のバッテリーにとって更により基本的である。これは、バッテリーの内部にあるか、又はその使用中に形成され得る化学物質が、水又は他の化学化合物と接触し、激しく反応すること、又はいずれの場合もバッテリーの機能性に影響を及ぼすことを防止するためである。

【背景技術】

【0004】

現在、様々なタイプの技術がバッテリーのリークテストに使用されている。それらのいくつかは、バッテリー内部の各セルが入口穴、すなわちセルケーシング内の開口部を有することを必要とし、それはセルの内部をアクセス可能にし、それを外部環境と連通させる。

【0005】

したがって、リークテストは、未完成のセル、すなわちまだ密閉されていないセルに対して行われる。

【0006】

他の技術は、1つ又は複数の完成したバッテリーセル、すなわち電解質が既に挿入され、既に密閉されているセルに対してリークテストを実行することを可能にする。

【0007】

これらの技術の多くは、リークテストのみを目的として、追加のガス、例えばヘリウムを電解質と共にセルに挿入することを必要とする。そのような追加のガスは、トレーサガス又はインジケータガスとして機能し、すなわち、漏れの場合に質量分析計によって検出されるガスである。

【0008】

セルが真空チャンバ内に配置された後、質量分析計によって、セル内の漏れに起因してセルから真空チャンバ内に漏れる可能性があるトレーサガスを検出し、したがってセル内の漏れの存在を検出することが可能である。

【0009】

従来技術のいくつかの例を以下に説明する。

【0010】

a. 空気を使用したバッテリーセルの試験

セル内部に圧縮空気を供給し、セル入口穴を密閉し、ケーシング内の漏れによって引き起こされる可能性のある圧力降下又は流量を測定することによって、セルのケーシングのみを試験することが可能である。

【0011】

b. トレーサガスとしてヘリウムを使用することによる、電解質がセルに挿入される前のバッテリーセルの試験

空のセルケーシング又は既にアノード、カソード及びセパレータを含むケーシングを、電解質がまだ挿入されておらず、したがって電解質がセルに挿入される入口穴が依然として開いている段階で試験することが可能である。

【0012】

セルは、（検出されなければならない漏れレベルに応じて）真空チャンバ又は貯蔵チャンバに挿入される。次いで、圧力下のヘリウムをセルの内部に挿入し、起こり得る漏れによりセルの内部からチャンバに流れるヘリウムの量を質量分析計によって測定する。

10

20

30

40

50

【0013】

上記2つの技術の主な欠点は、リークテストが未完成のセル、すなわちまだ密閉されていないセルに対して行われることである。したがって、電解質が既に挿入され、その入口穴が恒久的に密閉されているセルに対して試験を行うことは不可能である。

【0014】

c. 電解質が挿入され、セルが密閉された後、電解質挿入の工程中にトレーサガスとしてヘリウムをセルに挿入することによって、完成したセルを試験する

ヘリウムは不活性ガスであるため、理論的には、後に実施されるリークテストの目的のために、電解質が挿入されている間及びセルの入口穴が密閉される前に、セル内に一定量のヘリウムを添加することが可能である。セルが真空チャンバ内に配置された後、可能性のある漏れによりセルから真空チャンバに流れる可能性のあるヘリウムを質量分析計によって検出することが可能である。

10

【0015】

この技術の主な欠点は、リークテストの前に発生し、典型的には第三者によって実行されるバッテリー製造の異なる段階の間に、更なるガス、すなわちトレーサガスを、リークテストの単独の目的のために、セルに挿入する必要があることである。更に、記載された技術は、トレーサガスを収容することができる内部自由空間を有する剛性ケーシングを有する特定のタイプのバッテリーに適用され得るが、パウチセルには適用され得ない。

【0016】

d. 「ボンピング」と呼ばれる技術を使用して、電解質が挿入され、セルの入口穴が密閉された後、完成したセルを試験する。

20

【0017】

電解質挿入工程中にセル内にヘリウム又は別のトレーサガスを添加することが不可能である場合、トレーサガスとしてヘリウムを使用してリークテストを実行するために「ボンピング」と呼ばれる技術を使用することが可能である。

【0018】

バッテリーセルは、最初に、加圧されたヘリウムが注入されるボンピングチャンバに挿入される。セル内に漏れが存在すると、セル内のチャンバからヘリウムの一部が流れる。セルに入るヘリウムの量は、セル内の自由空間からだけでなく、チャンバ内の圧力レベル及びボンピングの時間にも依存する。

30

【0019】

ボンピング工程の後、バッテリーセルを真空チャンバ内に挿入し、そこで質量分析計を用いて、セル内に存在する漏れにより、セル内から真空チャンバに流れるヘリウムの量を追跡することによって漏れレベルを測定する。

【0020】

この技術の主な欠点は、非常に長く、工業プロセスに適合しない可能性がある全体的なサイクル時間、及びセルのケーシングを恒久的に変形させる可能性があるレベルを超えてはならない、ボンピングチャンバ内の許容可能な過圧レベルである。

【0021】

他の技術は、リークテストの唯一の目的のためにセル内に追加のガスを挿入する必要なしに、セル内に既に存在する物質を検出することによって1つ又は複数のセル内の起こり得る漏れを特定することを可能にする。

40

【0022】

そのような技術は、ガス及び／又は蒸気の残留物がリークテストシステム内に形成又は残留するのを防止する必要性を共有する。そのような残留物は、検出及び測定機器によって実行される漏れ検出に影響を及ぼし、検出及び測定機器、更にはリークテストシステム全体を経時的に汚染する可能性がある。

【0023】

更に、そのような技術は、非常に小さい漏れの場合であっても、可能な限り最短時間でセルのリークレートの信頼性のある反復可能な測定を保証する必要性を共有する。

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0024】

本発明の目的は、既知の技術の欠点を克服する、少なくとも1つのバッテリーセルをリークテストするための方法及びシステムを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0025】

より具体的には、本発明は、試験目的のためにトレーサ又は試験ガス等の更なる化学化合物をセルに挿入する必要なしに、適切な技術に従って、セル内に既に含まれているか又はセル内で生成された物質（ガス及び／又は蒸気）を検出することによって、完成し完全に密閉されたセルのリークレートを測定することを可能にする。換言すれば、本発明による方法は、セル内にある1つ又は複数の特定の物質を検出すること、すなわち、所与の期間にわたって特定の体積中に存在する当該物質（複数可）の量の測定を実行することを可能にし、検出されたリークレート値が既知のリークレート値又は予め設定された閾値に関して許容可能であるかどうか、及びセルを廃棄しなければならないかどうかを比較によって決定する。

10

【0026】

本発明によるリークテストは、完成したセル、すなわち、電解質がセルのケーシングに挿入され、ケーシングの入口穴が密閉されたセルに対して行われる。試験は、セルが活性化プロセス（「形成」と呼ばれる工程）に供されているかどうかにかかわらず、セルの内部からの様々な性質の気体及び／又は蒸気等の気体状要素の漏れを検出することによって、いつでも実行することができる。

20

【0027】

本発明はまた、実質的にメモリーフリー（memory-free）リークテストシステムを有することを可能にし、ここで、構成要素の1つ又は複数加熱されて、セルから漏れるガス及び／又は蒸気の残留物が当該構成要素の内壁に堆積するのを防止し、残留物は、現在のリークテスト、及び後続のリークテストに影響を及ぼし得る。

【0028】

本発明はまた、リークテストサイクルの特定の段階中にリークテストシステム内の圧力を増加させ、セルから漏れるガス及び／又は蒸気を検出及び測定機器により速く、より大量に到達することを確実にすることによって、起こり得る漏れの検出を改善することを可能にする。

30

【0029】

ここで、例示的かつ非限定的なものとして理解されるように、添付の図面に示された実施形態を参照して本発明を詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】本発明によるリークテストシステムの第1の実施形態を概略的に示す図である。

【図2】本発明によるリークテストシステムの第2の実施形態を概略的に示す図である。

【図3】本発明によるリークテストシステムの第3の実施形態を概略的に示す図である。

40

【図4】漏れのないセルに関する第1の図である。

【図5】漏れのあるセルに関する第2の図である。

【発明を実施するための形態】

【0031】

バッテリーセル（図示せず）をリークテストするためのシステムが、図1に簡略化して示されており、全体として参照番号100で示されている。

【0032】

試験されるセルは、典型的には、カバーによって閉じられ、カバーに、バッテリーの動作に必要な部品及び化学物質をケーシングに挿入することができる入口穴が設けられたケーシングを備える。化学物質、例えば電解質は、液体状態であっても、セルのケーシング

50

に挿入することができる。

【0033】

現在設計されている全てのバッテリー、より具体的には単一のセルのケーシング内には、典型的には有機性の1つ又は複数の溶媒に溶解した特定の塩から構成される電解質が挿入される。

【0034】

リチウムイオンバッテリーでは、例えば、エチレンカルボナート、プロピレンカルボナート、ビニレンカルボナート、ジメチルカルボナート、エチルメチルカルボナート、ジエチルカルボナート等の2種以上の電解質の混合物が典型的に使用される。

【0035】

電解質がセルに挿入された後、カバーの入口穴は、セル内に存在する物質がセルの外部の環境と接触するのを防止する密閉閉鎖要素で密閉される。

【0036】

以下、「完成したセル」とは、電解質挿入工程及び密閉工程を既に行ったセルを意味する。本発明によるリークテストは、そのような完成したセルに適用され、漏れの場合にセルから流出するガス及び／又は蒸気等の気体状要素を、例えば、入口穴を密閉する閉鎖要素、ケーシング又はカバー内において、開口又は望ましくない空間等の欠陥を通して検出することによって実行される。検出されたガス及び／又は蒸気は、以下により詳細に説明するように、異なる起源を有してもよい。

【0037】

リークテストシステム100は、破線のボックスで概略的に示され、図1に参照番号4で示されている真空チャンバを含む複数の構成要素を備える。試験されるセルは、全体又は少なくとも部分的に（試験される領域に応じて）真空チャンバ4内に配置されて、より高い圧力を有するセルの内部と、この場合は真空チャンバ4の内部にある外部環境との間に圧力差を作り出す。

【0038】

この圧力差は、セル内の液体電解質に含まれる1つ又は複数の物質を部分的に気化させ、及び／又はセル内の電解質に部分的に溶解して気体状態に戻る誘導又は自発的に生成されたプロセスに由来するガスを発生させる。言い換えれば、試験目的のために、起こり得る漏れを増加させ、バックグラウンドノイズ、すなわちセルの外側の環境に存在する空気

【0039】

に起因するノイズを低減することを可能にする真空レベルにさらされた環境にセルが配置される。

【0040】

圧力差は、接続された真空ポンプ6によって真空チャンバ内に既知の方法で生成される。連結弁5は、真空ポンプ6と真空チャンバ4との間に配置され、それらの間の接続を可能又は無効にする。別の実施形態によれば、連結弁5は、既知の異なる接続装置で置き換えられてもよい。

【0041】

セルの内部と外部環境（すなわち、真空チャンバ4の内部）との間の圧力差は、セルの内部から真空チャンバ4へのガス状又は蒸気状態の物質の流れを容易にする。

【0042】

圧力差、より具体的には真空チャンバの内部と検査されるセルの内部との間の圧力差は、検出されなければならない気体状要素の関数として変化し、検出される気体状要素が特定されたとき、又はシステムが設計されたときに、例えば検査されるセルのタイプに応じて決定され得る。

【0043】

次いで、セルから漏れるこれらのガス及び／又は蒸気は、真空チャンバ4から排気され、そのようなガス及び／又は蒸気を検出するように適切にプログラムされた検出及び測定機器1、例えば四重極質量分析計に搬送される。

【0043】

10

20

30

40

50

好ましくは、真空チャンバ4と質量分析計1との間に配置された接続弁3（非常に概略的に示されている）が、真空チャンバ4と質量分析計1との間の接続を可能にするか、又は遮断する。

【0044】

接続弁3は、残留体積が低い加熱弁とすることができる。

【0045】

質量分析計1と接続弁3との間には、質量分析計1を真空チャンバ4に接続する加熱キャピラリ要素、又は単にキャピラリ2が配置されている。

【0046】

凝縮、すなわち、典型的にはガス及び／又は蒸気が通過する導管の壁に形成される水蒸気の堆積の形成を防止又は低減するために、加熱キャピラリを使用することが知られている。

【0047】

凝縮を防止／低減する機能を果たすことに加えて、質量分析計の加熱された入口キャピラリを使用することにより、キャピラリ要素を通過する気体状要素が沈降して、キャピラリ要素自体の壁に残留物が残ることを回避できることが経験的に見出されている。時間が経つにつれて、これらの残留物は質量分析計を汚染し、機器及び実施された試験の信頼性に悪影響を及ぼす可能性がある。例えば、質量分析計の汚染は、バックグラウンドノイズの増加及び利用可能な測定範囲の減少を引き起こす可能性がある。

【0048】

リークテストシステム100の1つ又は複数の構成要素、例えばキャピラリ要素2を加熱することにより、リークテストシステム100は実質的にメモリーフリー（memory-free）になる。換言すれば、リークテストシステム100は、試験中に検出されたガス及び／又は蒸気の通過後に残留物を保持せず、これらのガス及び／又は蒸気の堆積物は質量分析計を汚染し、後続の試験が実行されるのを妨げ、又はいずれの場合も信頼できなくする。実際、後続の試験では、検出値を変化させるだけでなく、質量分析計を経時的に飽和させる、前の試験サイクルからのガス及び／又は蒸気が存在する。これが発生すると、試験を中断し、システムは、通常は時間がかかり、バッテリー製造プロセス時間と互換性がない洗浄サイクルを経る必要がある。

【0049】

真空チャンバ4の内部で大きな漏れが検出された場合、接続弁3の存在は、真空チャンバ4と加熱されたキャピラリ2との間の接続を遮断し、測定回路の最終部分、すなわちキャピラリ2と質量分析計1とを備えるものの汚染を回避することを可能にする。測定回路とは、ガスが流れ、リークテストシステム100を形成する一組の構成要素及び相関的な接続導管を意味する。

【0050】

リークテストシステム100は、加熱されたキャピラリ2に、場合によっては真空チャンバ4及び接続弁3等の試験サイクル中に加熱する必要があり得るリークテストシステム1の他の構成要素に熱を供給する加熱装置を更に備える。加熱装置の使用は、漏れに起因してセルから漏れるガス及び／又は蒸気の凝縮を回避するのに役立つ。

【0051】

加熱装置は、質量分析計1及び／又は一連の円で概略的に表され、参照番号7で示される熱発生器を備えることができる。

【0052】

好ましい実施形態によれば、加熱されたキャピラリ2は、質量分析計1によって直接加熱される。

【0053】

真空チャンバ4及び接続弁3等の加熱されたキャピラリ2に加えて他のシステム構成要素を加熱することは、リークテストシステム100を実質的にメモリーフリー（memory-free）にし、リークテストシステム100の汚染を更により効果的に防止する

10

20

30

40

50

のに役立ち得る。

【0054】

熱発生器7が使用される場合、真空チャンバ4は、真空チャンバ4内の状態を制御下に保つことを可能にする、図に参照P及びTでそれぞれ示される圧力センサ及び温度センサを装備するべきである。

【0055】

圧力センサPは、一般に、試験サイクル中に起こり得る異常を検出するために使用することができるので、熱発生器7の存在とは無関係に設けられてもよい。

【0056】

好ましい実施形態によれば、リークテストシステム100は、圧縮空気、アルゴン、窒素又はヘリウム等の補助ガス容器又はタンク10を更に備え、その機能は、セルから漏れた可能性のある気体状要素のキャピラリ2に向かう流れ、次いで質量分析計1に向かう流れを容易にすることである。言い換えれば、補助ガスを使用して、セルから漏出する気体状要素の分子を質量分析計1に向かって押すことが可能である。補助ガス容器10は、補助ガスが真空チャンバ4に入る更なる弁8（以下、入口弁とも呼ばれる）によってチャンバ真空4に接続される。入口弁は、好ましくは自動的に制御される、異なる既知の接続装置と交換することができる。

10

【0057】

好ましい実施形態では、補助ガス容器10と入口弁8との間には、試験が常に同じ条件で行われることを確実にし、したがってその再現性を改善する補助ガスの押込み圧力を制御下に維持する機能を有する圧力調整器9がある。

20

【0058】

リークテストシステム100は、質量分析計1からの出力データを受け取り、処理する処理ユニット（図示せず）を備えることができる。セル内の漏れの検出を改善するために、真空チャンバ4は、検出される気体状要素のキャピラリ2、したがって質量分析計1への誘導を容易にする細長い形状を有することができる。更に、入口弁8は、キャピラリ2の位置に対してリークテストシステムの反対側の端部に配置することができる。

【0059】

好ましい実施形態によれば、リークテストシステム100は、例えば真空チャンバ4から質量分析計1への通路に沿って、リークテストシステムの構成要素の内部、すなわち真空チャンバ4の内部又は測定回路の内部の体積を減少させる機械的手段を備えることができ、それによって試験中にセルから漏出する気体状要素の圧縮を引き起こす。図2及び図3に示すそのような機械的手段は、以下により詳細に示される。

30

【0060】

本発明は更に、バッテリーセルのリークテスト方法を提供する。方法は、上述のリークテストシステム100を参照することによって説明されるが、他のリークテストシステムを使用することによって実施することができる。

【0061】

本発明によるリークテストは、以下の工程を含む。

【0062】

試験サイクルの開始時に、質量分析計1は待機状態にあり、加熱されたキャピラリ2は、この段階で（大気圧で）開いており（バッテリーセルなしで）空である真空チャンバ4と連通する。

40

【0063】

接続弁3が設けられている場合、接続弁3は通常開いている（キャピラリ2及び質量分析計1の汚染のいずれかの場合を防止又は最小化するために、試験サイクルの初期段階又は他の段階でグロスリークが検出された場合にのみ閉じられる）。

【0064】

熱発生器7が設けられ、試験サイクルが必要とする場合、真空チャンバ4は所望の温度に達するまで加熱される。

50

【0065】

試験されるセルが真空チャンバ4の内部に配置された後、真空チャンバは密閉され、真空ポンプ6と真空チャンバ4とを接続する連結弁5が開かれ、真空生成段階が開始される。

【0066】

所望の真空レベル（すなわち、セルの内部と外部環境との間の所望の圧力差）に達した後、真空ポンプ6と真空チャンバ4との間の連結弁5が閉じられる。所望の真空レベルは、予め設定された時間を経過させることによって、又は設けられている場合には圧力センサPによって圧力レベルを監視することによって得ることができる。

【0067】

次いで、セル内に存在する物質、例えばジメチルカルボナートが気化し、欠陥、すなわちセル内の望ましくない空間又は開口部の場合に、漏れを引き起こし、ガス及び／又は蒸気の形態でセルから漏出する安定化又は蓄積段階が始まる。

【0068】

好ましい実施形態によれば、加熱キャピラリ2及び質量分析計1の汚染を防止するために、安定化段階の最後に中間検査段階が設けられる。安定化段階のための所定の時間が経過した後、セルから漏れるガス及び／又は蒸気は、既知の方法で質量分析計1によって検出される。より具体的には、セルから漏出するガス及び／又は蒸気が質量分析計1によって検出され、検出されたガス及び／又は蒸気の量に対応する値が処理されると、これらの値が所定の閾値と比較される。

【0069】

リークレートが所定の閾値より大きい場合、接続弁3（設けられている場合）を直ちに閉じて、加熱されたキャピラリ2及び質量分析計1の汚染を回避する。いずれの場合も、試験サイクルは中断され、セルは廃棄される。

【0070】

リークレートが所定の閾値よりも小さい場合、試験サイクルは継続し、押込み又は加速段階が始まる。

【0071】

代替として、リークテストシステム100が圧力センサPを備える場合、中間検査段階は、安定化段階の開始と終了との間の圧力差が予め設定された閾値よりも低いことを検査することによって実行することができる。

【0072】

しかし、この中間検査段階を省略することができ、安定化段階のための所定の時間が経過した後、押込み段階又は加速段階に直接進むことができる。

【0073】

この段階では、真空チャンバ内への補助ガスの供給を所定時間可能にするように入口弁8が開かれる。供給された補助ガスは、セルから漏出するガス及び／又は蒸気を加熱されたキャピラリ2に向かって押し、質量分析計1に向かうその流れを容易にする。

【0074】

一般に、セルから漏れる気体状要素のものとは非常に異なる特性を有するガスが補助ガスとして使用される。換言すれば、補助ガスは、検出される気体状要素の化学組成とは異なる化学組成を有し、いかなる様式でも分光計の読取り値を変化させない。

【0075】

例えば、検出される気体状要素がジメチルカルボナート（DMC）からなる場合、性能とコストとの間の最良の妥協点を示す補助ガスはアルゴンである。しかし、窒素、ヘリウム、圧縮空気又は周囲空気等の他の気体を使用することが可能である。

【0076】

好ましい実施形態によれば、補助ガスは、一定の流れではなく、パフの形態でパルス式で（すなわち、非連続的に）真空チャンバに供給される。このパフは、補助ガスの濃度が高い。

10

20

30

40

50

【0077】

好ましい実施形態によれば、圧力調整器は、補助ガスのパフが真空チャンバ4内に供給される押込み圧力を制御下に維持することを可能にする。

【0078】

高濃度の補助ガスのパフの使用は、真空チャンバ4内の圧力を非常に迅速に上昇させ、セルから漏出する気体状要素をより迅速にキャピラリ2及び質量分析計1に輸送するだけでなく、更に限られた時間内により大量に輸送する。これにより、質量分析計に到達する気体状要素の量は、補助ガスの連続流を使用して質量分析計に到達する量よりも多いため、その持続時間を短縮することによって検出及びサイクル時間を最適化し、より良好な性能を得ることができる。

10

【0079】

図4及び図5は、それぞれ漏れのないセル及び漏れのあるセルに関するリークテストサイクルの図を示し、両方とも上述の3つの段階を示す。T1及びT2は、それぞれ真空生成段階から安定化段階への移行及び安定化段階から加速段階への移行を示す。図から分かるように、漏れの場合に検出される信号は、補助ガスのパフが発生したときに加速段階でピークを有する。ピークの程度は、検出されたリークレートに比例する。

【0080】

真空チャンバ4の内部に非連続的に注入される補助ガスの量は、実行されるリークテストのタイプに基づいて事前に定義される。セルから漏出する気体状要素が希釈されすぎないように、この量は実際に真空チャンバの体積に比例しなければならない。

20

【0081】

加速段階での補助ガスパフの使用は、規定され、制限された時間内に、リークテストシステム内、より具体的には真空チャンバ内で圧力を上昇させ、規定され、制限された時間内に、真空チャンバ内のセルから質量分析計に向かって漏出する気体状要素の流れを増加させ、後者によるそのような気体状要素の検出を改善する機能を有する。

【0082】

このような圧力上昇は、上述し、以下でよりよく説明する機械的手段をリークテストシステム100に装備することによっても得ることができる。

【0083】

高度に濃縮されたパフの形態の補助ガス、及び測定回路内の体積を減少させるための機械的手段は、組み合わせて使用することができるか、又は他に対して代替的に1つを使用することができる。

30

【0084】

セルから漏出するガス及び／又は蒸気が分光計に到達した後、分光計によって既知の方法で漏れ検出が実行され、検出値を適切な閾値と比較する。

【0085】

セルのリークレートは、信号を適切に処理することによって決定される。好ましい実施形態によれば、リークレートは、押込み段階中に検出された最大漏れピークを考慮することによって決定される。しかし、例えば質量分析計によって行われた読取り値の平均を考慮に入れることによって、異なる方法で信号を処理することが可能である。

40

【0086】

前述のように、セルから漏れる気体状要素は、ガス及び／又は蒸気からなる。

【0087】

リークテスト中にガス及び蒸気の両方が同時に検出されるように、分光計をプログラムすることが可能である。

【0088】

実施形態の1つによれば、分光計は、システムが最初にガスを検出して非常に小さな漏れさえも特定し、次に蒸気を検出して起こり得るより大きな漏れを特定するようにプログラムすることができる。実際、グロスリークの場合、セル内の可能性のあるガスはセルからより迅速に漏出し、リークテスト中に漏れを示すのに十分なガスの量を検出する確率は

50

より低い。異なる実施形態によれば、最初に蒸気を検出し、次にガスを検出することも可能である。

【0089】

上で簡単に述べたように、リークテスト中に検出される気体及び蒸気の気体状要素は、セル内に既に存在し、その動作に必要である、物質及び／又は部品に由来する。これらの要素は、異なる起源を有することができる。

【0090】

検出された蒸気は、例えば、通常の製造プロセス中にセルに挿入された電解質に含まれる溶媒等の物質に由来し得る。そのような物質は通常かなり揮発性であるため、リークテストはそれらの気化を利用することによって実施することができる。

10

【0091】

そのような物質の少なくとも部分的な気化は、真空チャンバ内で引き起こされる圧力変動に起因する。

【0092】

電解質を含むセルケーシングの部分の欠陥に起因する漏れの場合、電解質は蒸気の形態ではなく液体の形態でセルから漏出する可能性がある。この場合、真空チャンバ内で誘発される窪みは、真空チャンバ内の電解質の気化を引き起こす。

【0093】

電解質を含まないケーシングの部分、例えばカバーの入口穴又はカバー自体の欠陥による漏れの場合、真空チャンバ内で誘発された窪みによって引き起こされる電解質に含まれる物質の気化がセルの内部で起こり、セルから漏出する物質は既に蒸気の形態である。したがって、蒸気の形態で電解質に含まれる物質を検出することによって、セル内の漏れを特定することが可能である。

20

【0094】

本発明によるリークテスト中に検出されるガスは、セル内に既に存在し、セル内で自発的に発生する化学反応に由来するガスであり得る。又は、それらは、密閉セルが一般に通される後続の充電／放電サイクルからなる、「形成工程」と呼ばれるバッテリーの活性化プロセス中に生成されるガスであってもよい。

【0095】

通常、形成プロセス中にガスが形成され、その実際の組成及び量はセル内で発生する電気化学反応の種類に依存するが、一般に CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_{10} 、 CO_2 、 CO 、 H_2 等の物質を含む。パウチセルでは、これらのガスの過剰量は通常排除されるが、いずれの場合も一部は電解質の内部に溶解したままである。

30

【0096】

蒸気を検出されたときに起こることと同様に、形成プロセスとリークテストとの間の時間間隔において、これらのガスが液体状態に戻り、電解質中に溶解している場合には、真空チャンバ内に誘発された窪みはガスをガス状態に戻し、漏れがある場合にはセルから漏出するようにする。

【0097】

簡単に前述したように、加速段階中に作動され、測定回路内の体積の漸進的な減少を引き起こし、その結果、気体状要素及び補助ガスの圧縮、すなわち測定回路内の圧力の増加をもたらす機械的手段をリークテストシステムに装備することが可能である。これは、質量分析計に向かう気体状要素の流れの増加を伴い、その結果、必要とされる補助ガスがより少量となり、制御サイクルが高速化される。

40

【0098】

言い換えれば、加速段階中の機械的手段の作動は、真空チャンバ内、又は測定回路の別の部分内の圧力の増加を引き起こし、それによってセルから質量分析計1に向かって漏出する補助ガス及び気体状要素の流れを容易にし、加速させる。

【0099】

これらの機械的手段の使用は、検出されるガス及び／又は蒸気の濃度を希釈するのに寄

50

与する大量の補助ガスを注入する必要なく、ガス及び／又は蒸気を圧縮することによって圧力の増加が得られるため、検出されるガス及び／又は蒸気の濃度を希釈することなくリークテストサイクルを高速化するという更なる利点を有する。

【0100】

図2は、可変体積真空チャンバを得ることを可能にするこれらの機械的手段の第1の実施形態を示す。この場合、真空チャンバ4には、押込み段階中の作動が真空チャンバ自体の内部体積を減少させることを可能にするピストン11が設けられている。図2に示すリークテストシステムはまた、接続弁3（図示せず）を備えることができる。

【0101】

あるいは、ケーシングを備えたピストン12が質量分析計1に接続され、より具体的には真空チャンバ4と加熱キャピラリ2との間に配置されるように、システムの構造を変更することによって機械的手段を異なる方法で作製することが可能である。

10

【0102】

図3に示す実施形態では、真空ポンプ6は、連結弁5を介して加熱キャピラリ2とピストン12との間の測定回路に接続されている。追加の弁13が、真空チャンバ4とピストン12との間に配置される。

【0103】

加速段階中のピストン12の動作は以下の通りである。真空ポンプ6を介して、所望の真空レベルが真空チャンバ4の内部に生成され、連結弁5及び追加の弁13は開いており、ピストン12は後方位置にあり、すなわち、測定回路にいかなる作用も加えない。

20

【0104】

弁5及び13は閉じられ、セルから漏出する可能性のあるガス及び／又は蒸気は真空チャンバ4の内部に蓄積する。入口弁8を開いて真空にされるチャンバ4内への補助ガスの注入を可能にし、弁13を開いて真空チャンバ4を質量分析計1に連通させる。ピストン12は、後方位置から前進位置に進み、ガス及び／又は蒸気に更なる推力を加え、質量分析計1に向かうそれらの流れを改善する。

【0105】

前述のように、質量分析計は、リークテスト中に特定のガス及び／又は蒸気を検出するようにプログラムされなければならない。

【0106】

セルに含まれる物質、したがって検出されるガス及び／又は蒸気が事前に知られていない場合、最初に、検出されなければならないガス及び／又は蒸気を特定するために、漏れのあるセルに対して試験が実行され得る。

30

【0107】

リークレートを測定するために検出されなければならない物質が特定された後、分光計は、これらの物質のみを検出するように適切にプログラムされる。

【0108】

上で説明したように、本発明によるリークテスト方法は、真空生成段階と、安定化又は蓄積段階と、押込み又は加速段階と、の3つの段階を含む。好ましい実施形態によれば、各段階の持続時間は予め決定される。セルから漏出する気体状要素がDMCからなる場合、各段階は、例えば、約2秒の持続時間を有し得る。

40

【0109】

上述の実施形態では、ガス及び／又は蒸気の詳細な検出は四重極質量分析計によって行われるが、異なる技術及び機器、例えばガスクロマトグラフを使用することができる。

【0110】

代替の実施形態によれば、パージ又は洗浄サイクルは、リークテストサイクルと次のサイクルとの間に実行することができる。パージサイクルは、システム構成要素、例えば真空チャンバ、分光計及びポンプシステムから、以前のリークテストサイクル中に漏出した可能性のある気体状要素を除去する目的を有する。そのような要素は、システムを汚染し、その後の試験サイクルに影響を及ぼす可能性がある。

50

【0111】

漏れのあるセルに対して実行された以前のリークテスト中に、かなりの量のガス及び／又は蒸気がシステムの内部に放出された場合、これらのガス及び／又は蒸気は、試験サイクルが終了した後であってもシステムの構成要素の内部に残る可能性があり、それらの存在は後続の試験中にも検出される可能性があり、したがって試験結果の信頼性を損なう可能性がある。

【0112】

パージサイクルは、新しい試験を実施する前にシステムの汚染を除去するために使用される。

【0113】

パージサイクルは、試験されるセルが真空チャンバ内に配置される前に、又はそれが既に配置された後でリークテストが開始される前に実行することができる。

【0114】

試験されるセルが真空チャンバ内に既に配置されている場合、パージサイクル中、真空チャンバ内に存在するガス／蒸気は、質量分析計に接続された接続弁を閉じたままにして、真空ポンプによって排出される。

【0115】

真空チャンバ内の圧力が適切な値まで低下した後、ヘリウム又はアルゴン等の不活性ガスが真空チャンバに注入される。次いで、真空チャンバ内の圧力は、予め設定された圧力レベルに達するまで上昇する。

【0116】

次いで、真空ポンプを再び始動させ、リークテストを実施するための所定の真空レベルに達するまで真空チャンバ内の圧力を低下させる。この動作中、真空チャンバ内に存在する全ての汚染物質、すなわち、前の試験サイクル中に試験されたセルからおそらく漏出したガス／蒸気は、不活性ガスによって希釈される。その結果、所定の真空レベルに達した後の残留汚染物質の割合は、許容可能なレベルまで減少する。この段階で、真空チャンバを分光計に接続する接続弁を開くことができ、リークテストが実行される。

【0117】

真空チャンバをパージし、リークテスト中に検出される特定の気体状要素（ガス及び蒸気）の存在に関連して真空チャンバのバックグラウンドレベルを取得するために、真空チャンバが空である場合、すなわち検査されるセルが真空チャンバ内に配置される前に、同じ動作を実行することができる。「バックグラウンドレベルを取得」とは、適切なレベルの圧力が真空チャンバ内に誘導された後、チャンバの内部環境の物理的及び構造的特性に依存し、機器の読取りに影響を及ぼし得るような真空チャンバ内に構造的に存在する化学要素を検出することを意味する。検査されるセルに関連付けられなければならないリークレートは、実際には、真空チャンバのバックグラウンドレベルに関連付けられた値が減算された分光計によって検出されたリークレートに対応する。

【0118】

検査されるセルが真空チャンバにまだ挿入されていないときに実行されなければならない真空チャンバのバックグラウンドレベルを取得する工程は、試験システム全体のパージサイクルの性能を参照して説明したが、全てのリークテストを実行する前に実行することもできる。

【0119】

本明細書に記載のリークテストシステム及び方法は、単一バッテリーセルの試験を指す。しかし、真空チャンバ内に配置し、いくつかのセルを同時に試験することが可能である。この場合、システムは、どのセルが実際に漏れているかを示すことなく、リークレートの一般的な表示を与える。単一セルのリークレートに関する情報を得るためには、前のものと同様に、後者は、後の専用のリークテストを受ける必要がある。

【0120】

ここまで説明した本発明の実施形態は、例えばリチウムイオンバッテリーに含まれるセ

10

20

30

40

50

ルのリークテストに関する。本発明によるリークテストシステム及び方法は、固体バッテリー等の異なる種類のバッテリーにも適用することができる。

【図面】

【図 1】

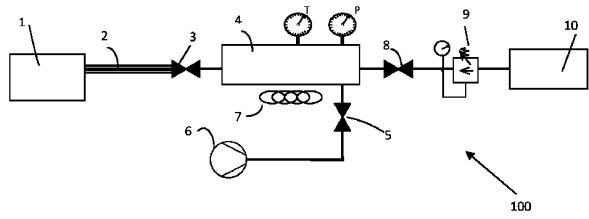


FIG. 1

【図 2】

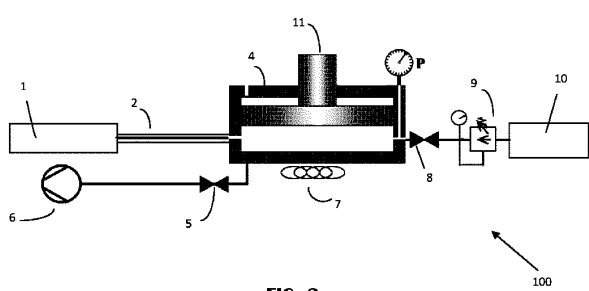


FIG. 2

【図 3】

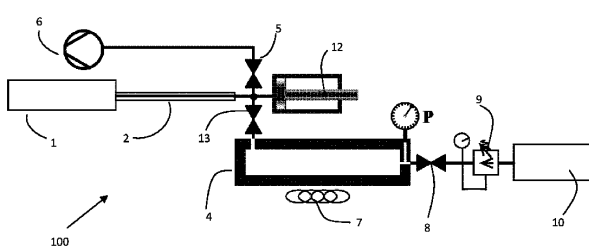


FIG. 3

【図 4】

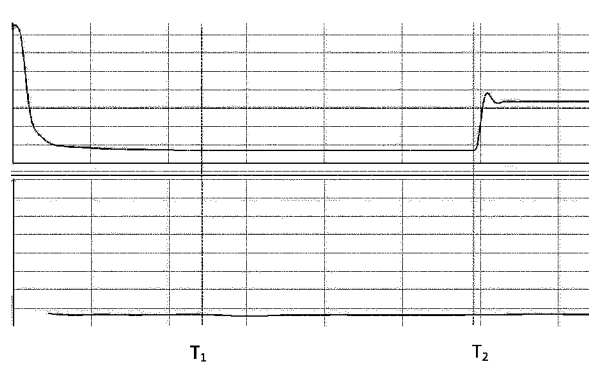


FIG. 4

10

20

30

40

50

【図 5】

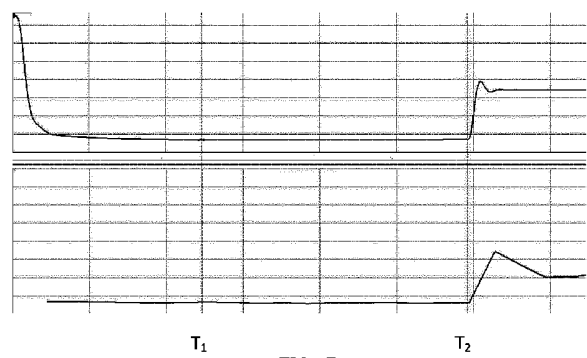


FIG. 5

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2021/069442

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M10/42

ADD. H01M10/0525 H01M10/0569

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 317 900 A (BERGQUIST LYLE E [US]) 7 June 1994 (1994-06-07) claim 1; figure 1 column 6, line 5 - line 14 -----	1-8
A	US 2016/178472 A1 (WATANABE TAKAAKI [JP] ET AL) 23 June 2016 (2016-06-23) claim 1; figure 1 -----	1-8
A	WO 2019/215339 A1 (MARPOSS SPA [IT]) 14 November 2019 (2019-11-14) claims 1,8,11; figure 1 -----	1-8
A	EP 2 592 408 A1 (UNIV YAMAGUCHI [JP]; MARUNAKA CO LTD [JP]) 15 May 2013 (2013-05-15) paragraphs [0089], [0105], [0106]; claim 1; figure 1 -----	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier application or patent but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 October 2021

Date of mailing of the international search report

15/10/2021

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hintermaier, Frank

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2021/069442

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5317900	A	07-06-1994	NONE
US 2016178472	A1	23-06-2016	DE 112014004741 T5 05-01-2017 JP 5970618 B2 17-08-2016 JP W02015056661 A1 09-03-2017 US 2016178472 A1 23-06-2016 WO 2015056661 A1 23-04-2015
WO 2019215339	A1	14-11-2019	CN 112105904 A 18-12-2020 EP 3791149 A1 17-03-2021 WO 2019215339 A1 14-11-2019
EP 2592408	A1	15-05-2013	CN 103069261 A 24-04-2013 EP 2592408 A1 15-05-2013 JP 5783541 B2 24-09-2015 JP W02012005199 A1 02-09-2013 US 2013199274 A1 08-08-2013 WO 2012005199 A1 12-01-2012

10

20

30

40

50

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,K
E,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,N
G,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,
TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

フランス国パリ、リュ、ド、ロクロワ、29

(72)発明者 ジュゼッペ、ボラーロ

イタリア国ボローニャ、サン、ラザッロ、ディ、サーベナ、ピア、マルティーリ、ディ、ピッソカ
ルボ、109/1

Fターム(参考) 2G067 AA22 CC04 CC11 CC13 DD02
5H029 AJ12 AJ15 AM03 AM05 CJ28
5H030 AA10 FF22 FF31 FF52